

---

2/5/1

## 05243876 SURFACE-TREATING AGENT OF COPPER AND COPPER ALLOY

**Pub. No.:** 08-199376 [JP 8199376 A ]

**Published:** August 06, 1996 (19960806)

**Inventor:** SANGA TOMOHISA

SUGIHARA HIROYUKI

KIMURA TOSHIYA

**Applicant:** NEC TOYAMA LTD [489360] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

**Application No.:** 07-013123 [JP 9513123]

**Filed:** January 30, 1995 (19950130)

**International Class:** [ 6 ] C23F-001/18; C23G-001/10; H05K-003/06; H05K-003/26

**JAPIO Class:** 12.6 (METALS -- Surface Treatment); 42.1 (ELECTRONICS -- Electronic Components)

### ABSTRACT

**PURPOSE:** To develop an excellent surface-treating agent of copper and copper alloy in the production of a printed circuit board by adding phosphoric acid and specified chemicals to aqueous sulfuric acid and hydrogen peroxide as additives.

**CONSTITUTION:** An aqueous solution prepared by adding >0.5g/l phosphoric acid, >=0.01g/l methyl diglycol, acetanilide and adipic acid or >0.5g/l phosphoric acid and >=0.01g/l Butyl Cellosolve (R), acetanilide and gelatin or >0.5g/l phosphoric acid and >=0.01g/l butyl diglycol, adipic acid and gelatin to an acidic hydrogen peroxide solution containing 60-500g/l sulfuric acid and 10-50g/l hydrogen peroxide as additives is used as the surface-treating agent of the copper and copper alloy used in the production of a printed circuit board. Even if the copper concentration is increased as the surface-treating agent is used, the ineffective decomposition rate is not increased but stabilized, and an economically excellent surface-treating agent is obtained.

JAPIO (Dialog® File 347): (c) 2002 JPO & JAPIO. All rights reserved.

---

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-199376

(43)公開日 平成8年(1996)8月6日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 府内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 23 F 1/18              |      |         |     |        |
| C 23 G 1/10              |      |         |     |        |
| H 05 K 3/06              | N    |         |     |        |
| 3/26                     |      | 7511-4E |     |        |

審査請求 有 請求項の数3 O.L (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-13123

(22)出願日 平成7年(1995)1月30日

(71)出願人 000236931  
富山日本電気株式会社  
富山県下新川郡入善町入膳560  
(72)発明者 三賀 朋尚  
富山県下新川郡入善町入膳560番地 富山  
日本電気株式会社内  
(72)発明者 杉原 博幸  
富山県下新川郡入善町入膳560番地 富山  
日本電気株式会社内  
(72)発明者 木村 優哉  
富山県下新川郡入善町入膳560番地 富山  
日本電気株式会社内  
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】銅及び銅合金の表面処理剤

(57)【要約】

【目的】プリント配線板の製造工程で使用される銅及び銅合金の表面処理剤に関して、硫酸と過酸化水素を主成分とし、所定量の添加剤を含有することで、銅濃度が増加した場合でも、顕著な過酸化水素の安定性を保つとともに、ソフトエッチング後の銅表面の酸化皮膜の生成を抑制する効果を得る。

【構成】硫酸を6.0～50.0g/L、過酸化水素1.0～5.0g/L、リン酸0.5g/L以上から成る酸性過酸化水素水溶液に、添加剤としてブチルジグリコール或いはブチルセロソルブのいずれかを0.1g/L以上、アセトアニリド、アジピン酸、ゼラチンの内少なくとも2種類以上を0.01g/L以上含有せしめてなる銅及び銅合金の表面処理剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸と過酸化水素とを主成分とし、硫酸60～500g/L、過酸化水素10～50g/Lからなる酸性過酸化水素水溶液に添加剤としてリン酸を0.5g/L以上、ブチルジグリコール、アセトアニリド及びアジピン酸を0.01g/L以上含有せしめてなる事を特徴とする銅及び銅合金の表面処理剤。

【請求項2】 硫酸と過酸化水素とを主成分とし、硫酸60～500g/L、過酸化水素10～50g/Lからなる酸性過酸化水素水溶液に添加剤としてリン酸を0.5g/L以上、ブチルセロソルブ、アセトアニリド及びゼラチンを0.01g/L以上含有せしめてなる事を特徴とする銅及び銅合金の表面処理剤。

【請求項3】 硫酸と過酸化水素とを主成分とし、硫酸60～500g/L、酸性過酸化水素水溶液に添加剤としてリン酸を0.5g/L以上、ブチルジグリコール、アジピン酸及びゼラチンを0.01g/L以上含有せしめてなる事を特徴とする銅及び銅合金の表面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は銅及び銅合金の表面処理剤に関し、特にプリント配線板の製造工程で用いられる銅及び銅合金の表面処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化、軽量化、多機能化によりプリント配線板は技術的な壁を一步づつ着実に克服し電子機器の実装部品として益々その重要性を高めている。電子部品の実装の自動化とともにプリント配線板のラインのファイン化、穴の小径化、更には多層化を進め、いわゆる高密度回路形成技術の向上が一層求められている。現在、プリント配線板は高密度化に伴い銅張積層板を種々加工した後、無電解銅めっきなどの各種めっきを施す工程が増えている。この場合、(1)銅張積層板の銅箔表面に残存している防錆剤や酸化皮膜の除去、(2)銅表面を活性化させめっきの密着力性を向上させるための銅表面の粗面化、(3)整面で生じるきずの除去等、いわゆるソフトエッチング工程が重要な役割を果たしている。また、プリント配線板の回路パターンのファイン化に伴い、従来の機械またはパーミス研磨が技術的に困難になっており、これらの研磨に替わる化学クリーニングが望まれている。従来から、ソフトエッチング剤としては、過硫酸アンモニュームや過硫酸ナトリウムが用いられているが過硫酸アンモニュームでは廃液中にアンモニュームイオンが共存するため、中和処理時に銅アンモニューム錯塩が生成し排水中の銅の除去が困難であるという課題がある。また、過硫酸ナトリウムは、排水の問題はないものの性能面で過硫酸アンモニュームに及ばず、種々工夫をしなければならない事、更に過硫酸アンモニューム、過硫酸ナトリウムによるソフトエッチング液は寿命が短く、建浴回数も多くなり製造

コストが高くなる等の課題がある。

【0003】 このような課題を排除するために、酸性過酸化水素水溶液によるソフトエッティングが適用されている。しかしながら、従来知られた酸性過酸化水素水溶液には次の様な課題がある。

【0004】 ①ソフトエッティング後の銅の表面に酸化膜が生成する為、後処理として希硫酸や希塩酸に浸漬させ溶解除去する二段処理が必要である。

【0005】 ②ソフトエッティングの液の過酸化水素の濃度変化によって、銅の溶解速度が影響を受けやすく銅表面仕上がりも不安定になる。

【0006】 ③過硫酸アンモニュームによるソフトエッティングと比べるとめつき密着性が劣る。

【0007】 機械研磨に替わる化学研磨方法としては、前述の通り酸性過酸化水素系の研磨が提案されているが、一般に、この方法では、過酸化水素、硫酸で一度酸化膜を作り、次いで希薄酸水溶液で酸化膜を除去するという二段処理が必要である。これを改良する方法として、上記組成物にリン酸とアミンを添加して一回の処理で化学研磨する方法が特公昭53-32339号公報、特公昭53-32340号公報で提案されている。しかし、これらの方針は過酸化水素濃度が50%から60%と高く経済的でない事、更にリン酸やアミンを添加しても酸化皮膜が完全には除去出来ない等、高密度のプリント配線板用には適用出来ないという課題があった。

【0008】 一方、特公平2-125886号公報では、プリント基板のエッティングで用いる過酸化水素用安定剤としてベンゾチアジルチオプロピレンスルホン酸ナトリウム系の過酸化水素安定剤が提案されているが、銅表面のエッティング後の仕上り状況は良好ではないという課題がある。

【0009】 また、特公平2-236289号公報では、硫酸100～150g/L、過酸化水素10～50g/L、及びりん酸0.5g/L以上からなる酸性過酸化水素水溶液にピペリジンまたはその誘導体を0.1g/L以上含有せしめる銅および銅合金の表面処理剤が提案されており、良好な銅-銅の密着性、エッティング後に平滑された光沢性のあることが報告されているが、銅濃度が40g/Lを超える領域で過酸化水素の無効分解が多くなり製造コストが高くなるという課題がある。

【0010】 更に、特公平3-140481号公報、特公平3-140482号公報では、銅張り板の表面を硫酸120～170g/L、過酸化水素30～80g/L、添加剤20～50g/Lからなる処理液で処理することにより整面処理を安定化し、更に過酸化水素の分解を抑制するという方法が提案されており、また、特公平3-140483号公報では、上記組成の処理組成の処理液に更に銅イオンを1g/L以上添加することにより均一な凹凸粗化面が得られるという報告が、また、特公平3-140484号公報では、建浴後30～50℃で

10分間以上熟成することにより、均一な凹凸粗化面が得られるという報告がある。これらに関しては、やはり銅濃度が40g/Lを超える領域で過酸化水素の無効分解が多くなり製造コストが高くなるという課題がある。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように従来の銅及び銅合金の表面処理剤では下記に列挙する課題がある。

【0012】(1) 中和処理時に銅アソニウム錯塩が生成し排水中の銅の除去が困難である。

【0013】(2) 寿命が短く、建浴回数も多くなり製造コストが高くなる。

【0014】(3) 二段処理が必要で銅表面仕上りが不安定でめっき密着性が劣る。

【0015】(4) 経済的でなく、酸化皮膜が完全に除去できず高密度のプリント配線板には適用できない。

【0016】(5) 過酸化水素の無効分解が多く、製造コストが高くなる。

【0017】本発明の目的は、排水中の銅の除去が容易で、過酸化水素の無効分解が低く優れた安定性を示し製造コストが安価でしかも銅表面仕上りが良好で酸化皮膜の生成が抑制でき、高密度のプリント配線板に適用できる銅及び銅合金の表面処理剤を提供することにある。

#### 【0018】

【課題を解決するための手段】前記の様な課題を解決する手段として、本発明は、過酸化水素、硫酸及びリン酸からなる過酸化水素水溶液にブチルジグリコール或いはブチルセロソルブのいずれかを0.1g/L以上アセトアニリド、アジピン酸、ゼラチンの内少なくとも2種類以上を0.01～0.5g/Lの範囲で含有せしめてなる銅および銅合金の表面処理剤である。この表面処理剤により処理して水洗した後の銅および銅合金は酸化皮膜の生成がなく、その結果従来必要とされていた酸化皮膜除去の後処理工程が省けると共にめっきの密着性、はんだ濡れ性、光沢性に優れる等性能面でも顕著な効果を示す。本発明で使用されるリン酸は0.5g/L以上の添加量で酸化皮膜の生成を抑制する効果を発揮するが特に2～5g/Lの範囲の添加が望ましい。5g/Lでも効果はあり上限は特に限定されないが多すぎると経済性に劣ることになり好ましくない。0.5g/L以上のリン酸の添加により酸化皮膜生成の抑制効果は示すが、硫酸、過酸化水素、リン酸だけの組成からなる過酸化水素溶液を用いた場合には、その後の酸化皮膜除去工程を省く迄には至らない。また、過酸化水素の安定性は、銅濃度が増加するに従い顕著に悪化し、過酸化水素の無効分解率が増加するが、本発明は、酸性過酸化水素溶液にリン酸を加え、更にブチルジグリコール或いはブチルセロソルブと、アセトアニリド、アジピン酸、ゼラチンの内

の2種類の添加剤からなる混合液を加えることにより、銅濃度が増加した場合でも、顕著な過酸化水素の安定性を保つと同時に、酸化皮膜を完全に抑制する特異的効果のあることを見いだした点に特徴がある。

【0019】本発明の表面処理剤は必要に応じ他の適宜の添加剤を含有しうる。その具体例としては、過酸化水素の安定剤として知られるアルコール類、フェノール類、グリコールエーテル類等である。本発明の表面処理剤はこれらの安定剤等の添加剤によって悪影響を受けることはない。

【0020】本発明の表面処理剤は、プリント配線板製造工程の内、次のような広範囲の工程に適応出来るという特徴も有する。

【0021】(1) 一時銅めっき前処理 (2) 二次銅めっき前処理 (3) フォト印刷前処理 (4) ソルダレジスト印刷の前処理 (5) ハンダコートの前処理 (6) 仕上げ処理 (7) 内層フォト前処理 (8) 機械研磨に替わる化学クリーニング (9) ソフトエッチングによる銅厚制御 (10) 治工具のエッチング処理本発明の表面処理剤を使用する際の液温は一般的には50℃以下であり、好ましくは30～40℃の範囲である。50℃になると、過酸化水素の分解量が多くなり液管理が難しくなるので好ましくない。また、表面処理剤の付与手段としては、浸漬法、スプレイ法、浸漬振動法、反転スプレイ法等の公知の手段を用いることができる。

#### 【0022】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。

【0023】表1に本発明の第1の実施例の組成と銅濃度60g/L、40℃での放置時間と過酸化水素と無効分解率及び表面仕上り状態を示す。第1の実施例は、表1に示すように、硫酸120g/L、過酸化水素35g/L、リン酸0.5g/Lからなる組成の水溶液に、まず、水1容に対してブチルジグリコール1容の割合で混合し、その混合液を40～80℃迄昇温し、攪拌しながらアセトアニリドを200g/L、アジピン酸を200g/Lとなるように調合する。その後、硫酸一過酸化水素エッティング液に上記の調合液を0.1%添加し第1の実施例とし、表1に示すように、銅濃度60g/L、40℃での放置時間24H、48H、72Hにおける過酸化水素の無効分解率と表面仕上り状態を調査した。その結果を表1に示す。なお、比較用として、リン酸0.5g/L、ピペリジン0.5g/L添加した従来の比較用1、リン酸0.5g/L、ブチルジグリコール0.5g/L、アジピン酸0.2g/L添加した従来の比較用2の調査結果についても併記した。

#### 【0024】

#### 【表1】

|     |        | 硫酸、過酸化水素への添加剤                        |                                      | 銅濃度 60g/L 40°Cでの放置時間と過酸化水素の無効分解率 |      |      | 表面仕上り状態 |
|-----|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|------|------|---------|
| 比較用 | 1      | リン酸<br>ピペリジン                         | 0.5g/L<br>0.5g/L                     | 24H                              | 48H  | 72H  |         |
|     | 2      | リン酸<br>ブチルジグリコール<br>アジピン酸            | 0.5g/L<br>0.5g/L<br>0.2g/L           | 94                               | 25.6 | 40.3 | ◎       |
|     | 第1の実施例 | リン酸<br>ブチルジグリコール<br>アセトアニリド<br>アジピン酸 | 0.5g/L<br>0.5g/L<br>0.2g/L<br>0.2g/L | 9.0                              | 24.0 | 38.3 | ◎       |

### 表面仕上り状態

◎平滑された光沢性あり ○光沢性ややあり ×仕上り不良及び変色

【0025】この結果、第1の実施例は、放置時間24H, 48H, 72Hともに従来の比較用1, 比較用2と比較し過酸化水素の無効分解率が改善され安定性を示し、表面仕上り状態も平滑された光沢性のあることが確認できた。

【0026】表2に本発明の第2の実施例の組成と銅濃度60g/L, 40°Cでの放置時間と過酸化水素の無効分解率及び表面仕上り状態を示す。第2の実施例は表2に示すように、硫酸120g/L, 過酸化水素35g/L, リン酸0.5g/Lからなる組成の水溶液に、まず、水1容に対してブチルセロソルブ1容の割合で混合し、その混合液を40~80°C迄昇温し、攪拌しながらアセトアニリドを100g/L, ゼラチンを100g/L

となるように調合する。その後、硫酸一過酸化水素エッティング液に上記の調合液を0.2%添加し第2の実施とし、表2に示すように、銅濃度60g/L, 40°Cでの放置時間24H, 48H, 72Hにおける過酸化水素の無効分解率と表面仕上り状態を調査した。その結果を表2に示す。なお、比較用として、リン酸0.5g/L, ピペリジン0.5g/L添加した従来の比較用1, リン酸0.5g/L, ブチルセロソルブ0.5g/L, アセトアニリド0.2g/L添加した従来の比較用3の調査結果についても併記した。

【0027】

【0028】

【表2】

|     |        | 硫酸、過酸化水素への添加剤                      |                                      | 銅濃度 60g/L 40°Cでの放置時間と過酸化水素の無効分解率 |      |      | 表面仕上り状態 |
|-----|--------|------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|------|------|---------|
| 比較用 | 1      | リン酸<br>ピペリジン                       | 0.5g/L<br>0.5g/L                     | 24H                              | 48H  | 72H  |         |
|     | 3      | リン酸<br>ブチルセロソルブ<br>アセトアニリド         | 0.5g/L<br>0.5g/L<br>0.2g/L           | 11.0                             | 28.0 | 50.0 | ◎       |
|     | 第2の実施例 | リン酸<br>ブチルセロソルブ<br>ゼラチン<br>アセトアニリド | 0.5g/L<br>0.5g/L<br>0.2g/L<br>0.2g/L | 75                               | 22.0 | 35.0 | ◎       |

### 表面仕上り状態

◎平滑された光沢性あり ○光沢性ややあり ×仕上り不良及び変色

【0029】この結果、第2の実施例は、放置時間24H, 48H, 72Hともに従来の比較例1, 比較例3と比較し過酸化水素分解率が改善され、さらに第1の実施

例よりも優れていることが確認され、表面仕上り状態も平滑された光沢性のあることも確認できた。

【0030】表3に本発明の第3の実施例の組成と銅濃

度 60 g/L, 40°Cでの放置時間と過酸化水素の無効分解率及び表面仕上り状態を示す。第3の実施例は表3に示すように、硫酸 120 g/L, 過酸化水素 35 g/L, リン酸 0.5 g/Lからなる組成の水溶液に、まず、水1容に対してブチルジグリコール1容の割合で混合し、その混合液を 40~80°C迄昇温し、攪拌しながらアジピン酸を 500 g/L, ゼラチンを 30 g/Lとなるように調合する。その後、硫酸-過酸化水素エッティング液に上記の調合液を 0.1% 添加し第3の実施例と

し、表3に示すように、銅濃度 60 g/L, 40°Cでの放置時間 24H, 48H, 72Hにおける過酸化水素の無効分解率と表面仕上り状態を調査した。その結果を表3に示す。なお、比較用としてリン酸 0.5 g/L, ピペリジン 0.5 g/L 添加した従来の比較用1の調査結果についても併記した。

### 【0031】

#### 【表3】

|        | 硫酸、過酸化水素への添加剤                     | 銅濃度 60g/L 40°Cでの放置時間と過酸化水素の無効分解率      |      |      | 表面仕上り状態 |
|--------|-----------------------------------|---------------------------------------|------|------|---------|
|        |                                   | 24H                                   | 48H  | 72H  |         |
| 比較用1   | リン酸<br>ピペリジン                      | 0.5g/L<br>0.5g/L                      | 35.5 | 61.7 | 81.1    |
| 第3の実施例 | リン酸<br>ブチルジグリコール<br>アジピン酸<br>ゼラチン | 0.5g/L<br>0.5g/L<br>0.5g/L<br>0.03g/L | 分解無し | 6.3  | 18.5    |

#### 表面仕上り状態

◎平滑された光沢性あり ○光沢性ややあり ×仕上り不良及び変色

【0032】この結果第3の実施例は、放置時間 24H, 48H, 72Hともに従来の比較用1と比較して過酸化水素の無効分解率が改善され、さらに、第1の実施例、第2の実施例よりも優れていることが確認され、表面仕上り状態も平滑化された光沢性のあることも確認できた。

### 【0033】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、過酸化水素、硫酸及びリン酸からなる過酸化水素水溶液にブチル

ジグリコール或はブチルセロソルブのいずれかを 0.1 g/L 以上、アセトアニド、アジピン酸、ゼラチンの内の少くとも 2 種類以上を 0.01~0.05 g/L の範囲で含有させることにより、銅濃度が増加した場合でも優れた過酸化水素の安定性を示し、従来の銅及び銅合金の表面処理剤と比較して無効分解率を半減し過酸化水素の安定性を保つとともに、経済的効果を高めることができる。また、ソフトエッティング後の銅の表面は平滑された光沢を持ち、酸化皮膜を抑制する効果がある。